

ТОПОЛОГИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Hg–H₂O И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ РТУТИ

Алехин Ю.В., Бычков Д.А., Фяйзуллина Р.В.

Методом Ф.А. Скрейнемакенса [1] выполнен анализ совместной устойчивости фаз и валентных форм ртути в системе Hg – H₂O в координатах $\lg f_{O_2} - 1/T$ для интервала температур: -50 - +360°C. Общеизвестны 3 валентных состояния ртути: Hg⁰, Hg(I), Hg(II), доминирование которых в природных обстановках определяется именно окислительно-восстановительными условиями. В рассмотрение включены 6 фаз: L₁ – жидкая ртутная фаза, L₂ – жидкая водная фаза, G – газ, I – лед воды, S₀ – твердая элементарная ртуть и S₁ – оксид Hg(II), монтроидит, кристаллическая фаза стехиометрического состава. Также рассмотрены причины неавтономности гемииоксида ртути (I), то есть твердой фазы состава Hg₂O (S₂), также природа термодинамической неустойчивости твердой фазы Hg(OH)₂. Не было необходимости при анализе устойчивости прибегать к топологическим методам [1,2] в полном объеме, - достаточно было использовать базы термодинамических величин частиц и хорошо известные константы равновесий с их участием. Анализ мультисистемы из 6 фаз был аналогичен детальному исследованию [2] системы H₂O – CO₂, но с важным отличием. В двухкомпонентной системе H₂O – CO₂ отношения и равновесия фаз анализировались в P-T-координатах, не было причин изучать компоненты при других валентных состояниях: элементарный углерод, CO, CH₄, углеводороды. Решение задачи устойчивости соединения CO₂ · 5,75H₂O, то есть клатратного газгидрата углекислоты, впервые в мировой практике позволила показать [2-4] неизбежность образования фазы этого состава, её устойчивость в полярных шапках Марса. Возврат к подходу вызван работой [5] о высоких содержаниях ртути в вечной мерзлоте, ледяном покрове Земли, при отсутствии обоснованных версий о природе ртутных поступлений в лед, формах и реальности быстрой вторичной эмиссии. Вероятность таких процессов не подтверждается нашими расчетами [6-9], так как оксиды Hg (II), и даже Hg₂O [10], в газовой фазе устойчивы при нереально высоких (f_{O_2}). В то же время расчеты показывают, что гидроксид Hg(OH)₂ (Hg (II)) может быть устойчив лишь при активности воды несколько больших единицы. При 25°C и давлении пара H₂O насыщ. это соответствует $a_w = 0,923725$. Такая же ситуация повторяется и при любых температурах в интервале 0-100°C, - насыщению отвечает только равновесие с микрокаплями водной фазы с диаметром менее 0,01 мкм. Однако, её сохранение, как и для Hg₂(OH)₂ (Hg (I)), без изотермической перегонки (с укрупнением) возможно лишь при быстром замерзании в лед. Таким образом, главным претендентом на устойчивость в атмосфере остаются только пары атомарной ртути, что общепринято, и маловероятные, но формально устойчивые газовые

пары металлоцепей типа $\text{Hg}^0\text{--Hg--Hg--Hg--Hg}^0$, ассоциированных с Hg^0 , что определяется близостью к нулю их окислительной валентности. Это соответствует общеизвестной версии о преобладании в атмосфере именно нуль-валентной формы с малой примесью окисленных форм. Таким образом, пока не преодолена проблема, неоднократно обсуждавшаяся нами [6-9], известная как парадокс накопления ртути в воздухе в сухую погоду и её быстрое вымывание атмосферными выпадениями при экспериментально доказанном [6-9] факте негидратируемости паров атомарной ртути. Следует отметить лабильность окислительно - восстановительных равновесий с учетом всех валентных форм ртути. Поэтому приходится признавать, что вымывание реализуется именно через окисленные формы. Предложенная и согласованная нами база свободных энергий образования ртутных фаз и известных частиц детерминирует такую логику, пока исключает другие варианты. В водной фазе при 25 °С доминирует комплекс $\text{Hg}_2(\text{OH})_2^0$ с концентрацией насыщения $30,337 \cdot 10^{-7}$ моль/кг, тогда как формы $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ и Hg^0_{aq} , соответственно равны $0,0446 \cdot 10^{-7}$ моль/кг и $0,0977 \cdot 10^{-7}$ моль/кг с учетом удвоения атомного количества $\text{Hg}(\text{I})$ (при $f_{\text{O}_2} = 0,208$ атм) при валовой атомарной концентрации трех форм $10^{-6,516}$. Оксидная неавтономная пленка Hg_2O на поверхности L_1 , исчезает при 108,2 °С, фаза становится регулярным бесконечно разбавленным раствором минала Hg_2O в жидкой ртути с мольной долей $X_{\text{Hg}_2\text{O}} = 1,4 \cdot 10^{-16}$. Ключевым был анализ именно реакций: $\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2 + \text{Hg}_2(\text{OH})_2^0 = \text{Hg}(\text{OH})_2^0$ и $\text{Hg}(\text{OH})_2^0 + \text{Hg}^0(L_1) = \text{Hg}_2(\text{OH})_2^0$ и [10]. К моменту испарения неавтономной пленки растворимость в воде возрастает и $\lg m(\text{Hg total}) = -5,67$. Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ №17-05-01055-а.

Литература: 1. Скрейнемакерс Ф.А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М.: ИЛ, 1948. – 215 с. 2. Алехин Ю.В., Жариков В.А., Закиров И.В. Система $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ и атмосферы планет // Итоги науки и техники. Геохимия. Минералогия. Петрография. Том 7. М.: ВИНТИ, 1973. С. 5-78. 3. Алехин Ю.В., Закиров И.В. Газгидрат CO_2 $5\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ как наиболее вероятная твердая фаза полярных шапок Марса // Тезисы докладов на Съезде ВМО. Ленинград, 1971. С. 21. 4. Алехин Ю.В., Закиров И.В., Базилевский А.Т., Флоренский К.П. К вопросу о составе полярных шапок Марса. Геохимия, 1977. № 9. С.1283-1287. 5. Schuster P.F., Schaefer K.M. et al. Permafrost Stores a Globally Significant Amount of Mercury // Geophysical Research Letter, 2018. Vol. 45. P. 1-9. 6. Алехин Ю.В., Загртденов Н.Р., Мухамадиярова Р.В. Равновесие $\text{Hg}^0(\text{ж}) - \text{Hg}^0(\text{p-p})$ и растворимость элементарной ртути в воде // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология, 2011. № 6. С. 61–63. 7. Alekhin Y. V., Fiaizullina R. V. Basic valence mercury forms in gas-vapor mixtures, in thermal waters and in atmospheric air // Experiment in GeoSciences. 2017. Vol. 23. N 1. P. 71–75. 8. Алехин Ю. В., Фяйзуллина Р. В. Равновесия основных валентных форм ртути в гетерофазных флюидах // Труды ВЕСЭМПГ-2015. ГЕОХИ РАН Москва, 2015. С. 127–134. 9. Фяйзуллина Р. В., Алехин Ю. В., Бычков Д. А. Ртуть в атмосферном воздухе отдельных регионов России // Сборник трудов VIII Международной научно-практической конференции "Экологические проблемы. Взгляд в будущее". Ростов-на-Дону, 2017. С. 475–480. 10. Карапетьянц М.Х. Приближенный метод расчета изобарных потенциалов и теплот образования различных веществ. Сообщение 3. // Труды МХТИ им. Менделеева. 1955, вып.20, с. 10-38.